

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-230103

(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl. C08L 47/00
C08L 21/00
C08L 23/04
C08L101/00
C09K 5/00
F28D 20/00

(21)Application number : 11-030297

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 08.02.1999

(72)Inventor : IWAMOTO YASUMASA
TAKAHASHI JUNYA

(54) TRANS-1,4-POLYBUTADIENE COMPOSITION AND HEAT STORAGE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having high latent heat, utilizable as a heat reserving material in a low temperature region and improved in oxidation resistance, moldability, or the like.

SOLUTION: This composition includes (A) 1-99 wt.% ingredient mainly comprising trans-1,4-polybutadiene and (B) 99-1 wt.% ingredient mainly comprising a thermoplastic resin or an elastomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230103

(P2000-230103A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 47/00		C 0 8 L 47/00	4 J 0 0 2
21/00		21/00	
23/04		23/04	
101/00		101/00	
C 0 9 K 5/00		C 0 9 K 5/00	E

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-30297

(22) 出願日 平成11年2月8日 (1999.2.8)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 岩本 泰昌

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 高橋 淳也

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

Fターム (参考) 4J002 AA01X AC05W BB03X BB05X

BB06X BB12X BB15X BB17X

BB23X BC03X BC05X BC06X

BC07X BF02X BN15X BN16X

CF00X CG00X CL00X GT00

(54) 【発明の名称】 トランス-1, 4-ポリブタジエン組成物及び蓄熱材料

(57) 【要約】

【課題】 大きな潜熱を有し、低温領域で蓄熱材として利用可能な有機高分子であって、酸化性、成形加工性などの特性が改良された組成物を提供する。

【解決手段】 (トランス-1, 4-ポリブタジエンを主成分とする成分(A)を1~99重量部、および、熱可塑性樹脂あるいはエラストマーを主成分とする成分

(B)を99~1重量部を含有する組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トランス-1, 4-ポリブタジエンを主成分とする成分(A)を1~99重量部、および、熱可塑性樹脂あるいはエラストマーを主成分とする成分

(B)を99~1重量部を含有する組成物。

【請求項2】 該トランス-1, 4-ポリブタジエンの示差走査型熱量計で測定された低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移エンタルピー変化 ΔH が50 J/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 該熱可塑性樹脂がポリエチレンであることを特徴とする請求項1~2に記載の組成物。

【請求項4】 請求項1~3に記載の組成物を用いることを特徴とする蓄熱材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なトランス-1, 4-ポリブタジエン組成物を用いた蓄熱材、特に、成形性が良好で、大きな潜熱を有し、低温領域で利用可能な有機高分子蓄熱材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、物質の転移、融解を利用する潜熱蓄熱材として $AlCl_3$ 、 $AlCl_3/FeCl_3$ 混合物、 $NaOH-NaNO_3$ あるいは $NaOH-NaNO_2$ の水酸化物系の二元系混合溶融塩などの無機化合物、尿素、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-ハイドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオールなどの有機化合物、高密度ポリエチレンなどの有機高分子物が知られている。

【0003】有機高分子物は、蓄熱材としては、軽量であり、潜熱が大きく、材料として安価で、成形加工が容易であるなどの特徴を有している。例えば、特開平10-102050号公報には、糖アルコールを蓄熱材として用いることが開示されている。一方、熱安定性や熱伝導が劣り、特に融解熱を利用する場合に融着しやすく、液体としての取扱いなどでの問題点がある。液化融着の欠点を解決する目的で、例えば、日本産業技術振興協会技術資料、1983年、129巻、18頁、特開昭58-27773号公報などに、シリコンカップリング剤によるシリコングラフト重合、アルゴンプラズマによる表面架橋が提案されている。しかし、こうした処理のために特別な装置を必要とするため経済的ではない。さらに蓄熱材の使用温度が100℃以上であるものが多く、比較的100℃以下の低温で利用できる蓄熱材は少ない。

【0004】有機高分子物の結晶転移を利用する蓄熱方法は固体・液体の相変化がなく、比較的体積変化も少なく、また可逆的であり過冷却が小さく、融解熱よりは優位な点が多い。これまでポリマーの結晶転移の例としては、月間フィジクス、第4巻、No.9、1983年、

566頁などに開示されている様に、 α 型 Polyamides (Nylon66, 610, 7など)、Poly-p-Xylene、Poly(Vinylidene fluoride)などの多くのものが知られている。しかし、主として100℃以上の温度下で使用する必要がある。

【0005】J. Macromol. Sci-Phys., B4(1), 39-46(1970)には、トランス-1, 4-ポリブタジエンは100~141℃に融点、50~80℃に低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移があることが報告されている。しかし、蓄熱材としてのトランス-1, 4-ポリブタジエンの物性についての記載はなく、蓄熱材への適用については何らの開示もない。

【0006】特開平9-268208号公報、特開平9-272861号公報、特開平10-30088号公報には、上記のトランス-1, 4-ポリブタジエンの熱的特性を活かした蓄熱材への応用が開示されている。しかしながら、ポリブタジエンが二重結合を有することによる酸化性などが問題になる場合があり、また、フィルム、成形体などの種々の形状に成形する場合、蓄熱効果を有しながら成形加工性などをより改良することが望まれている。

【0007】

【発明の解決しようとする課題】本発明は、大きな潜熱を有し、低温領域で蓄熱材として利用可能な有機高分子であって、酸化性、成形加工性などの特性が改良された組成物を提供するものである。

【0008】

【課題解決のための手段】本発明は、トランス-1, 4-ポリブタジエンを主成分とする成分(A)1~99重量部と熱可塑性樹脂あるいはエラストマーを主成分とする成分(B)99~1重量部をとかなる組成物に関する。また、本発明は、該トランス-1, 4-ポリブタジエンの示差走査型熱量計で測定された低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移エンタルピー変化 ΔH が50 J/g以上であることを特徴とする上記の組成物に関する。また、本発明は、該熱可塑性樹脂がポリエチレンであることを特徴とする上記の組成物に関する。また、本発明は、上記の組成物を用いることを特徴とする蓄熱材料に関する。

【0009】

【発明の実施の態様】本発明の成分(A)のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、公知の重合方法によって製造することができる。以下に具体例を示す。触媒として、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウムなどのバナジウム化合物を用いることができる。また、ニッケル π -アリル錯体、ニッケルカルボニル錯体、三塩化ロジウムなども挙げられる。また、N

d (OCOR)、Nd (OCOR)、などのネオジウム金属触媒が挙げられる。助触媒としての周期律表第1～3族主元素金属の有機金属化合物、有機金属ハロゲン化合物、水素化有機金属化合物、またはアルモキサンからなる触媒系を用いることができる。

【0010】トランス-1, 4結合の含量は、IRスペクトル、あるいは¹H-NMR、¹³C-NMR等スペクトルからの算出で、好ましくは95モル%以上、特に好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上である。トランス-1, 4結合の含有率が上記の範囲よりも低くなる、即ちポリマーの立体規則性が小さくなると結晶化度が下がり、従って結晶転移エンタルピー変化 ΔH が小さくなるため、大きな結晶転移潜熱が得られない。

【0011】トランス-1, 4-ポリブタジエンの重量平均分子量は、好ましくは100万以下、特に好ましくは50万以下、さらに好ましくは10万～1万である。ここで重量平均分子量とは、スチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、溶媒として α -ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。一般に、ポリマーの結晶化度は、立体規則性以外に分子量にも依存し、特定の分子量範囲において最大値を持つ。本発明では重量平均分子量が上記範囲外であると、結晶化度が急激に下がり、従って結晶転移潜熱が小さくなる。

【0012】また、トランス-1, 4-ポリブタジエンは、低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移温度が50～80℃であり、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。かつ、2つの結晶構造間の転移速度が速い。従って、一定温度での蓄熱が可能となる。

【0013】トランス-1, 4-ポリブタジエンの融解エンタルピー変化 ΔH_f は、好ましくは50 J/g以上、より好ましくは100 J/g以上である。上記範囲外であると、蓄熱材として使用量が多くなる。

【0014】トランス-1, 4-ポリブタジエンの結晶転移エンタルピー変化 ΔH が好ましくは70 J/g以上、より好ましくは100 J/g以上である。上記範囲外であると、蓄熱材として用いる場合、トランス-1, 4-ポリブタジエンの使用量が多くなる。

【0015】ここで、融点、結晶転移点は示差走査型熱量計 (DSC) を用いて測定した。窒素雰囲気下、まず一定温度で昇温し、200℃で完全に融解させた後、一定温度で30℃まで降温し再結晶化し、再度200℃まで昇温する。2回目の昇温時の示差熱を測定し融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点を融点、結晶転移点とする。融解エンタルピー変化 ΔH_f 、及び結晶転移エンタルピー変化 ΔH は、上述のそれぞれのピークにおいて、160℃以上のほぼ直線と見なされる示差熱曲線をベースラインとし、その低温側への延長線と示差熱曲線との間に挟まれた領域の

面積から求められるそれぞれの熱量をサンプル重量で換算して求めた値である。

【0016】さらに、有機系核剤、無機系核剤、または高融点ポリマー核剤などの結晶核剤を0.01～6wt%添加することによって結晶化度、転移潜熱を高めることができる。

【0017】また、通常の条件で、融点以下の温度でアニリングすることにより、結晶化度を高めることで、融解エンタルピー変化 ΔH_f 及び結晶転移エンタルピー変化 ΔH を大きくすることができる。このことにより、蓄熱剤としての効果を大きくすることができる。

【0018】また、トランス-1, 4-ポリブタジエンを弱架橋、もしくは、一部又は表面を架橋することにより、ポリマーの安定性、機械的強度、形状安定性、耐薬品性を高めることができる。また、特性を損なわない程度に酸変性をするにより、接着性を向上させてもよい。

【0019】本発明に用いる熱可塑性樹脂は、無極性樹脂あるいは極性基を有する樹脂であってもよい。例えば、高密度、中密度あるいは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン重合体、あるいは、共重合体が挙げられる。

【0020】また、ポリスチレン、ポリスチレン、アイオノマー樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体 (例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリル等) との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート等のメタクリレート樹脂などが挙げられる。

【0021】また、ポリ (エチレンテレフタレート)、ポリ (エチレンナフタレート)、ポリ (ブチレンテレフタレート)、ポリ (エチレンテレフタレート/イソフタレート) などのポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、ポリフェニレンオキサイドポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、脂肪族ポリエステルなどポリエステル樹脂、ポリエステルエーテル樹脂、ポリラクトン、ポリジメチシロキサン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などが挙げられる。

【0022】また、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化

10

20

30

40

50

ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩素化ポリ塩化ビニル樹脂などの塩化ビニル重合体、あるいは共重合体が挙げられる。

【0023】また、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体などの酸で変性した樹脂であってもよい。

【0024】エラストマーとしては、ジエン系ゴム、水素添加ジエン系ゴム、オレフィンエラストマー等が挙げられる。ジエン系ゴムとしては、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、プロピレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム等がある。

【0025】オレフィンエラストマーとしては、2種類又は3種類以上のオレフィンと共重合し得るポリエンを少なくとも1種加えた弾性共重合体であり、オレフィンはエチレン、プロピレン、 α -オレフィン等が使用され、ポリエンとしては、1,4-ヘキサジエン、環状ジエン、ノルボルネン等が使用される。好ましいオレフィン系共重合体ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン非共役ジエンゴム、エチレン-ブタジエン共重合体ゴム等のオレフィンを主成分とする弾性共重合体が挙げられる。

【0026】組成物の成分(A)と成分(B)の混合割合は、(A):(B)が好ましくは99:1~1:99、より好ましくは95:5~50:50である。

【0027】両成分を混合する方法としては、熔融混練法、溶液ブレンドなどの各種の方法を用いることができる。例えば、押出機で熔融混練後、T-ダイ、サーキュラーダイ等を通して所定の形状に押し出す方法が挙げられる。また、上記のトランスポリブタジエンの重合時に、樹脂などを重合溶媒中に、(B)成分を溶解や懸濁させて、混在させることにより、トランスポリブタジエンの製造と同時に組成物としてもよい。

【0028】酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、アルミナ、カオリン、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム等の公知の粒子、金属繊維、金属メッキ繊維、カーボンブラック、カーボン繊維、グラファイト、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム等白色化材、隠蔽材、色材などを添加してもよい。また、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃化剤、易滑剤などの各種の添加剤を配合してもよい。

【0029】本発明の組成物は、(A)成分の融点と比較的低温の130~140℃付近であるため、それ自身、ペレット、薄板、金属板とのラミネーション、中空糸、構造体、フィルム等への成形加工が可能であるが、本発明の様に、成分(B)の熱可塑性樹脂あるいはエラ

ストマーとの組成物にすることにより、(B)成分の特性によって、成形性が向上する。例えば、インジェクション、押し出し成形などの方法により、各種形状に成形加工することがより容易になる。また、組合せる成分

(B)の種類によって、例えば、抗酸化性、耐候性、弾性、耐衝撃性、耐水性、耐熱性、接着性、ガスバリアー性などの特性をより向上させることができる。

【0030】本発明の蓄熱材としての適用温度が50~80℃と比較的に低いために、日常生活に有効に使用できる利点がある。例えば、本発明の組成物を用いて成形された湯飲み、きゅうすなどに、蓄熱温度よりも高温の熱湯を注いだときには、熱可塑性樹脂のみで成形されたもの比べて、蓄熱作用により熱湯の好適な温度への低下が早く、かつその温度での保持時間が長くなるメリットがある。飲食時に、熱湯、レンジより加熱するインスタント食品の容器にも同様な効果がある。

【0031】また、砂漠地域などの昼夜の温度差が非常に大きい場所において、本発明の組成物それ自身、あるいは金属やセラミックスなどの異種材料と混合したり積層したものを、例えば、壁材、屋根材などの建材、自動車のボンネットなどに応用すれば、高温時に蓄熱された熱を、夜間低温時ににおいて放出する暖房効果がある。

【0032】また、カーペットなどの基材に本発明の組成物を用いることにより、安価な夜間電力で蓄熱することでき、効率的な床暖房ができる。

【0033】

【実施例】「重量平均分子量」は以下のように求めた。スチレンを標準物質としWaters製150C型(カラムは昭和電工製SHODEX HT-806M2本、プレカラムとしてSHODEX HT-800P1本を使用)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒 ϕ -ジクロロベンゼン、カラム温度135℃で、同一条件で標準ポリスチレンの測定を行い校正曲線を作成し校正して求めたGPC曲線より求めたものを示す。

【0034】「トランス-1,4結合の含量」とは、日本電子製回折格子赤外分光光度計(FTR-IR)J/IR-5500を用い、KBr錠剤法で求めたIRスペクトルから算出した。すなわち、トランス-1,4結合に相当する966 cm^{-1} 付近のピーク、シス-1,4結合に相当する730 cm^{-1} 付近のピーク、及びビニル結合に相当する912 cm^{-1} 付近のピークの各面積を求め、各ピーク面積の和でトランス-1,4結合に相当するピーク面積を割ったものをトランス-1,4結合の含量とした。

【0035】「融点」及び「結晶転移点」は以下のように求めた。セイコー電子工業株式会社製SSC5200の示差走査型熱量計(DSC)を用い、アルミ製サンプルパンに試料10mgを入れシールしたものを、窒素雰囲気下、まず室温より10℃/分で昇温し、200℃5分加熱することにより完全に融解させた後、-10℃/

分で30℃まで降温し5分間再結晶化し、再度10℃/分で200℃まで昇温した。2回目の昇温時の示差熱を測定し融解に相当するピークのピーク点、結晶転移に相当するピークのピーク点をそれぞれ「融点」、「結晶転移点」とした。

【0036】「融解エンタルピー変化 ΔH_f 」及び「結晶転移エンタルピー変化 ΔH 」は、上述のそれぞれのピークにおいて、160℃以上のほぼ直線と見なされる示差熱曲線をベースラインとし、その低温側への延長線と示差熱曲線との間に挟まれた領域の面積から求められるそれぞれの熱量をサンプル重量で換算して求めたものである。

【0037】（実施例1）十分に窒素置換したオートクレーブ中にトルエン300mlを入れ、ブタジエン100mlを加えた後、触媒としてバナジウムトリアセチルアセトナートV（AA）」を0.1mmol、助触媒としてエチルアルミニウムセスキクロライドEASCを1mmol、ジエチルアルミニウムクロライドを14mmol、順次加え重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、*

* 40℃で60分間行った。老化防止剤としてトリス（ノニルフェニル）ホスファイトを0.65g、チバガイギー製イルガノックス1076を0.35g再沈用エタノール400mlに加えたものに、重合溶液を加え、重合体を沈殿させ、回収した。この時、これにより得られたポリブタジエン（以下、このポリブタジエンをtPB-①と略）は、の動的粘弾性、結晶転移点、及び ΔH （結晶転移エンタルピー変化）の測定結果を表1に示す。

【0038】上記のトランスポリブタジエン100重量部とポリエチレン（宇部興産（株）製、グレード名 ZM003）10重量部をトルエンでソルベントキャストした組成物の動的粘弾性、結晶転移点、及び ΔH （結晶転移エンタルピー）の測定結果を表1に示す。

【0039】（実施例2、比較例2）トランスポリブタジエンを変えた以外は、それぞれ実施例1及び比較例1と同様に行った。結果を表1にまとめて示した。

【0040】

【表1】

	G'		G''		結晶転移点 (℃)	ΔH (J/g)
	$\omega=10$ (rad/s)	$\omega=100$ (rad/s)	$\omega=10$ (rad/s)	$\omega=100$ (rad/s)		
実施例1	6.19E+05	7.43E+05	1.10E+05	1.57E+05	65.8	58.6
比較例1	8.45E+05	1.01E+06	1.13E+05	1.63E+05	69.9	73.1
実施例2	1.73E+06	2.46E+06	4.29E+05	5.73E+05	65.8	60.6
比較例2	2.62E+06	3.82E+06	7.06E+05	9.78E+05	69.4	76.8

【0041】実施例1と比較例1、及び実施例2と比較例1の粘弾性データは、ポリエチレンを混合することにより、一定の ω （各周波数）でのG'が低下すること、すなわち、成形性の向上を示している。

【0042】（実施例3）実施例1の組成物200gを用いて、内容量300mlの容器を成形した。100℃の熱湯を注いだところ、ポリエチレンのみで成形した容*

※器に比べて、蓄熱作用により、結晶転移温度である66℃付近への温度低下が早まり、また、その温度での保温時間が長くなった。

【0043】

【発明の効果】本発明により、低温下、一定温度での蓄熱が可能な蓄熱量の大きい蓄熱材料であって、成形加工性、耐酸化性などが向上した材料を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F28D 20/00

識別記号

F I

F28D 20/00

キーワード（参考）

D